



TITLE:

MCL_2-GICの逐次相転移と中間秩序相(基研短期研究計画『層状複合化合物の秩序化と乱れ-層間化合物,超伝導化合物,量子反強磁性体-』,研究会報告)

AUTHOR(S):

松浦, 基浩

CITATION:

松浦, 基浩. MCL_2-GICの逐次相転移と中間秩序相(基研短期研究計画『層状複合化合物の秩序化と乱れ-層間化合物,超伝導化合物,量子反強磁性体-』,研究会報告). 物性研究 1989, 53(3): 259-262

ISSUE DATE:

1989-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93923>

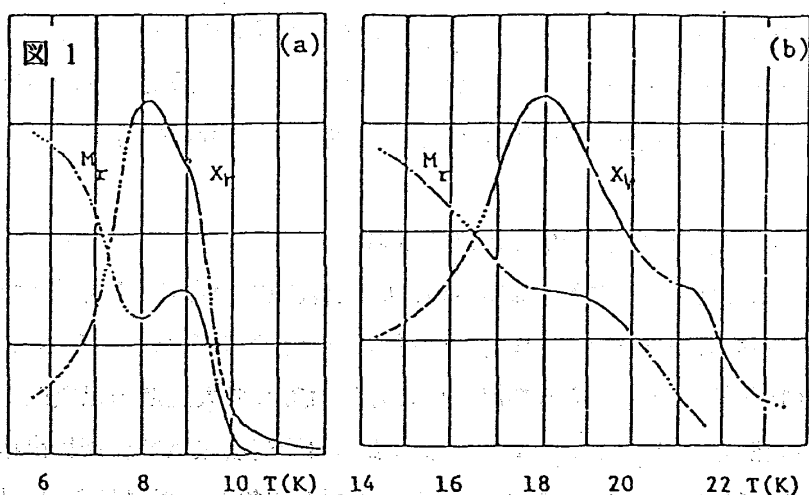
RIGHT:

§ 1. はじめに

グラファイト層間化合物(GIC)は, 母体の炭素層と層間物質が大変ゆるく結合したサンドイッチ構造を有し, 隣り合う層間物質間に介在する炭素層の数(ステージ数)に応じて面間距離が系統的に変わり, 二次元(2D)系の秩序化の研究に格好の対象として注目されてきた。その中で, 磁性化合物であるCoCl₂やNiCl₂等を層間物質としたGICでは, 元物質における面内相互作用が容易面型であることから2DXY系の良いモデル系であり, KosterlitzとThoulessによって提示された新しいタイプの秩序相(以下KT相)¹⁾が見出されるかも知れないという期待もあって, これまで大変活発に研究されてきた。実際, 第二ステージ以上の系では, T_{Cu}とT_{Cl}(<T_{Cu})で二段階に相転移が起ることが磁気測定によって見出されたが, その中間相は結晶の6回対称性から考えて, Jose達によって指摘されたKT相²⁾ではあるまいかと推測された。近年Zabel等³⁾は中性子の非弾性散乱を詳細にしらべ, CoCl₂-GICのスピンダイナミクスは渦対の生成消滅モデルで良く説明されることを示し, モデル系としての正当性を立証した³⁾。しかしながら, 弾性散乱のデータによれば, 中間温度領域は真の2D長距離秩序(LRO)相となっていて, 残留磁化の観測結果とも合せて所謂KT相は実現していないことはほぼ明らかになった^{4, 5)}。とはいえ, CoCl₂-GICに見出された真の2DLROは, これまでに調べられたどんな2D近似系にも観測され得なかったもので注目すべき結果といえる。ここでは, CoCl₂-GICの帯磁率や残留磁化に見られる秩序化の様相を中性子散乱と比べながら, 2DLRO発現の要因は, 層間物質面が一様に無限に広がっているのではなく有限サイズのクラスター構造を形成していることによる島内LROであり, T_{Cl}は3D的な島間LROへの転移であることを示す。又このような島状クラスター構造の検証を目的としてなされた超低周波領域の磁気揺動, 残留磁化の記憶や緩和過程の観測結果を紹介する。これらは全て所謂スピングラスを連想させる特徴的なものであるが上述のクラスター構造を考慮に入れて検討する。

§ 2. 逐次相転移と中間秩序相

図1(a), (b)は夫々第2ステージのCoCl₂-およびNiCl₂-GICの帯磁率と熱残留磁化の同時測定結果であり秩序化が二段階に起っているのが分る。図2はCoCl₂-GICの中性子散乱において観測されたブラック線およびブラック点の積分強度I_{2D}, I_{3D}の温度変化で, 夫々2Dおよび3Dのスピン相関の発達を示している。T_{Cu}以下でI_{2D}が急激に増大しT_{Cl}以下でI_{3D}が急激に立ち上がっている。T_{Cu}以下で



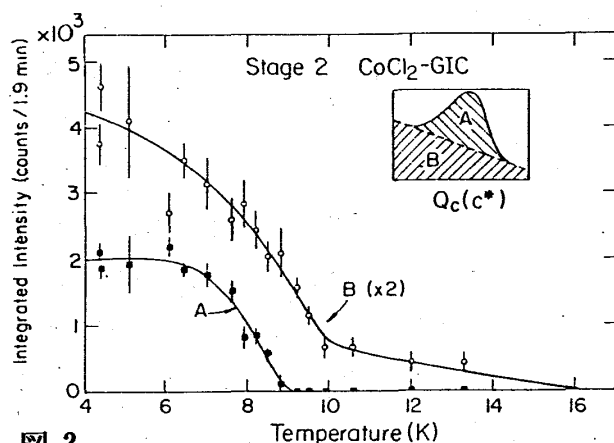


図 2

は、ブラック線の断面の線型は、図3のようになり、LR0を示唆する中心ピークが巾広い散漫散乱に重な

って現われる。以上の結果は疑いの余地なく中間温度域で真の2DLROが生じていることを示す。ではどうしてこの系で始めて真の2DLROが見えたのであろうか？

答は次の通りである。先ず二次元平面が無限に広がっていたとしよう。又面間にはほんの少しだけれども相互作用が存在するとしよう、その場合には $T \rightarrow T_c$ に従ってスピンの相関距離 ξ はどんどん大きくなる。高温では独立に振舞っていた個々のスピンは今や半径 ξ 内では全て位相を揃えて単一の巨大スピンのように振舞うようになり面間相互作用は実効的に $(\xi/a)^2$ 倍に増強される(ここで a は単位格子長さ)。従って若し $(\xi/a)^2 J' \sim J$ の温度にもなれば秩序化は2D \rightarrow 3Dへとクロスオーバーするということになる。しかし、若しクラスターサイズが有限であって $(\xi/a)^2 J' < J$ のまま相関距離が伸びなければクロスオーバーは起り得ない。けれども、2DLROを検出出来る程度には十分大きいとすれば、 T_c 以下で2DLROが観測される。 T_c 以下での面間秩序が生じるかどうかは自由エネルギーを計算して見ればすぐ分る⁵⁾。 J' が十分小さければ面間は無秩序な状態が実現することになる。さて中性子回折によれば、 T_{c1} 以下では3D相関が生じているが面間方向へのコヒーレント長はたかだか2~3層にすぎないことが分っている⁴⁾。しかし図4から分るように I_{3D} は T_{c1} 以下で急激に成長しあたかも3DLROが生じたかの如くである。この見かけの矛盾は次のようにして理解される。面に垂直方向には隣り合う島状クラスターは結晶学的には必ずしも整合していない。従って若し既にLR0に入った各島間に改めて3DのLR0が生じたとしても中性子散乱として見たときの面に垂直方向の相関は決して無限には伸びない。こんな訳で T_{c1} 以下で実在する秩序状態は例えばZabelにならってHindered LR0と呼ぶのが適当かも知れない。

§ 3. 秩序化の動特性と非線型帯磁率

§2で見たように T_{cu} は島内のLR0の出現温度である。 T_{cu} 以下ではしかし島間は全く無秩序であり、各島のサイズは有限(約100~数100Åと見積もられている)であるから、 T_{cu} 以下では各島の磁化は時間的に一定ではあり得ないことに對して大変遅い磁氣的揺ぎが観測されることが期待される。1Hzからサブミリヘルツにもおよぶ超低周波領域で交流帯磁率 $\chi''(\omega)$ を測定してみると果して $5 \cdot 10^{-4}$ Hzでも χ'' が観測され上記予想が実験的に裏付けられた⁶⁾。図4は $\chi''(\omega)$ の温度依存性で

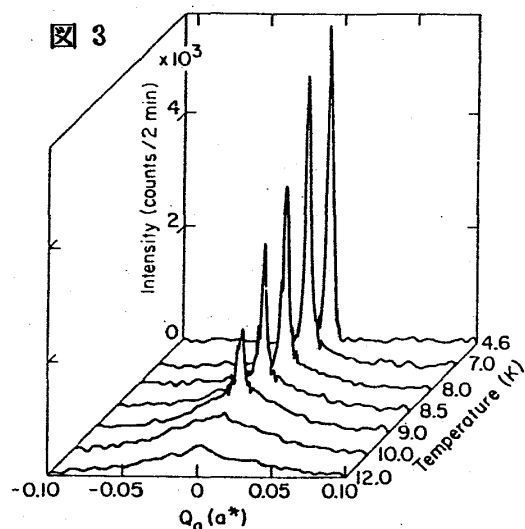
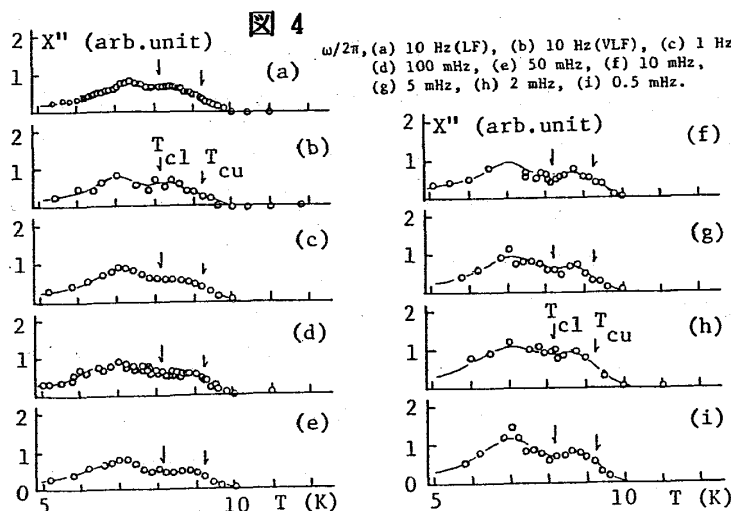


図 3



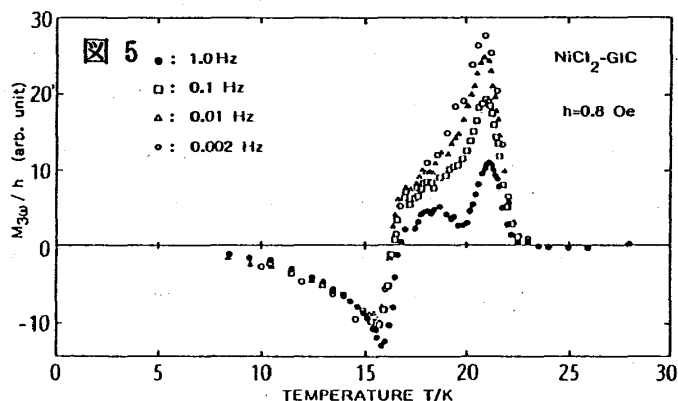
あり, (a)~(i)はその周波数依存性である。注目すべきことは X'' が測定全周波数領域にわたってほぼ一定なことである。同様の結果は $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ でも見出されている。散逸揺動定理によれば揺ぎのスペクトルは X''/ω に比例しているので図 4の結果はスペクトルが $1/\omega$ タイプであることを示唆している。このような特異なスペクトルは, §3で述べたような単純なクラスターの揺動

としては容易に理解出来るものではない。

ところでこの異常に遅い特異な揺ぎを別の側面から調べてみるのは興味深いことである。 $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ の残留磁化の緩和現象を調べると, 中間秩序相では全測定時間帯で対数的に減衰していることが分った。この結果は上に述べた $1/\omega$ 的揺ぎのスペクトルとは実験的に整合するものといえる。近年2,3のスピンガラスで $1/\omega$ スペクトル⁷⁾や $\log t$ 減衰⁸⁾が観測されてきた。その結果は秩序化のフラクタル構造に由来する, 緩和過程の階層的分布によって生じたものと理解されている。上述の $\text{CoCl}_2\text{-}$ や $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ の秩序化の動特性は, 既に述べた島状クラスター構造の中にスピンガラスにも似た乱れの構造が内在していることを示唆しているのではないだろうか?

このような観点から $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ の残留磁化の記憶現象を調べてみると, T_{c1} 以下の振舞には CuMn スピンガラスの T_g 以下の振舞に非常に似ていることが分った。同時に又, 中間温度領域での記憶現象は非常にユニークなもので秩序, 無秩序両相の性格を併せ備へているように見えることも分ったがそのメカニズムはまだ十分には理解されていない。

次にごく最近なされた非線型帯磁率の測定結果⁹⁾の一部を紹介し, 先に述べた島状クラスター構造による2D秩序の構造が, これによって異なった角度から検証されることを示す。図5は $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ の非線型応答 $M(3\omega)$ の温度依存性およびその測定周波数依存性を示している。高温側の異常は測定周波数に強く依存しピーク位置は周波数が上ると高温側にずれていくのが分る。周波数が低いと島間, 島内の両方の揺ぎを把えることが出来るが周波数が高いと遅い島間の揺ぎは観測されなくなる。従って, 低周波ではスピンガラスにも似た負の発散に対応する $M(3\omega)$ の鋭いピークが現われるが高周波では単純な強磁性の発現に対応して $M(3\omega)$ は T_c で符号を逆転するタイプの特異性へ移行していくことが予想される。図5の実験結果は正にこの予想と矛盾しない結果である。



§ 4. おわりに

これまでに見たように、 CoCl_2 -および NiCl_2 -GICは T_{Cu} と T_{Cl} で二段階に逐次転移する。中間温度領域では残留磁化を伴って真の2DLRO相が出現しているが、これは層間物質面が有限サイズの島状クラスター構造をとることに起因している。面内有限サイズでは次元クロスオーバーが起り得ないからである。かくして MCl_2 -GICに見られる逐次転移は無秩序相から島内(2D)秩序を経て島間(3D)秩序に至る一種の階層的逐次転移として良く理解されることが分った。とはいうものの T_{Cu} 以下の秩序相では $1/\omega$ タイプの磁気揺ぎや残留磁化の $\log t$ 緩和をはじめとして単純なクラスター集合体としては理解し難いガラス的性格を示している。異常記憶現象や非線型帯磁率も含めて逐次転移と中間秩序相の実体はまだ完全には明らかになっていない。中性子散乱における T_{Cu} 以上の高温側で現われるセントラルピークや低温における高磁場までの磁化過程も含めて実験結果を矛盾なく説明するモデルはまだ見つかっていない。一つの有力なモデルとして強磁性の島状2Dクラスターがガラス状の海と海岸線をへだてて相互作用しているものが考えられる。このようなモデルは高分子やセラミックスをはじめとする複合物質系の本質に連なるものとして大変興味深いものであるがこれについては又別の機会に論じたい。

謝辞

本研究報告の材料である MCl_2 -GICの仕事は、村上洋一氏(現在東大・理)との阪大基礎工における協同研究であった。最近の成果とくに非線型帯磁率に関するものは、阪大基礎工の萩原亮氏を中心に大学院生金星章大氏、川口高明氏等の協力によって得られたことを記しておきたい。

また試料提供者で本研究の陰の協力者である鈴木正継氏(現在ニューヨーク州立大・物理)、大変興味ある討論をされた H. Zabel氏(ルール大・物理)に謝意を表したい。

参考文献

- 1) J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless: J. Phys. C6(1973)1181.
- 2) J. V. Jose, L. P. Kadanoff, S. Kirkpatrick and D. R. Nelson: Phys. Rev. B16(1977)1217.
- 3) D. G. Wiesler, H. Zabel and S. M. Shapiro: to be published
- 4) D. G. Wiesler and H. Zabel: J. Appl. Phys. 63(1988)3554.

および本研究報告 4. Zabelの項参照

- 5) Y. Murakami and M. Matsuura: J. Phys. Soc. Jpn. 57(1988)1056.
- 6) M. Matsuura, Y. Endoh, T. Kataoka and Y. Murakami: J. Phys. Soc. Jpn. 56(1987)2233.
- 7) M. Ocio, H. Bouchiat and M. Monod: J. Magn. Magn. Mater. 54-57(1986)11.
- 8) R. V. Chamberlin, G. Mozurkewich and R. Orbach: Phys. Rev. Lett. 52(1984)867.
- 9) M. Hagiwara, T. Kawaguchi and M. Matsuura: Springer Ser. in Synergetics 43(1989)57.

および本研究報告 6. 萩原の項参照